

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	A 3 E 0 8 6
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D 4 F 1 0 0
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	4 J 0 0 2
45/00		45/00	
51/00		51/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21)出願番号	特願平10-185800	(71)出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成10年7月1日(1998.7.1)	(71)出願人	391013461 京阪セロファン株式会社 京都府京都市右京区西院月双町5番地
		(72)発明者	広瀬 敏行 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
		(74)代理人	三井化学株式会社内 100075524 弁理士 中嶋 重光 (外1名)

最終頁に続く

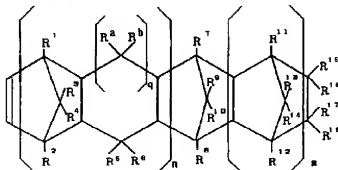
(54)【発明の名称】 環状オレフィン系樹脂積層体

(57)【要約】

【課題】 透明性、剛性、折り曲げ性、防湿性、耐薬品性、易引き裂き性、易打ち抜き開封性、デッドホールド性、腐食性に優れ、強度と耐熱性の物性バランスの改良された積層体を提供する。

【解決手段】 エチレンと特定の式で表される環状オレフィンとの共重合体、および該共重合体のグラフト変性物より選ばれた環状オレフィン系樹脂からなる積層体において、該環状オレフィン系樹脂層のうち少なくとも一層が軟化温度100℃以下であり、かつ少なくとも一層が軟化温度100℃を越えていることを特徴とする環状オレフィン系樹脂積層体。

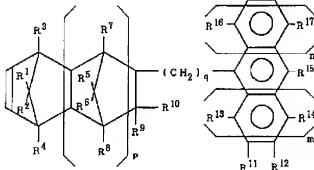
【請求項 1】 エチレンと下記式 (I) または (II) で表される環状オレフィンとの共重合体 [I-1]、および該共重合体のグラフト変性物 [I-2] より選ばれた環状オレフィン系樹脂からなる積層体において、該環状オレ



フィン系樹脂層のうち少なくとも一層が軟化温度100℃以下であり、かつ少なくとも一層が軟化温度100℃を越えていることを特徴とする環状オレフィン系樹脂積層体:

• • • ( I )

【化2】



... (II)

【請求項4】 請求項1ないし3に記載の環状オレフィン系樹脂積層体を用いることを特徴とするプリスターパックまたはプレススルーパック用蓋材。

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の環状オレフィン系重合体を組み合わせてなる積層体に関し、さらには、透明性、剛性、折り曲げ性、防湿性、耐薬品性、易引き裂き性、易打ち抜き密封性、デッドホールド性に優れた包装材料として好適な積層体に関する。

【0002】

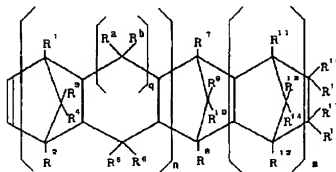
【従来の技術】従来、透明性、剛性、折り曲げ性、防湿性、耐薬品性、易引き裂き性、易打ち抜き開封性、デッ

【請求項3】 前記積層体が、ポリオレフィン層を含む

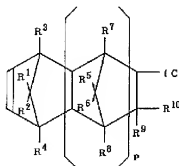
ドホールド性などを要求される包装には、セロファンフィルムが広く用いられてきている。しかし、セロファンは、防湿性に劣るとともに、将来の供給不安、高コストなどの欠点がある。一方、セロファンの防湿性を高めるため、ポリ塩化ビニリデンを防湿セロファンの一部に用いた包装材料が使用されてきているが、ポリ塩化ビニリデンは焼却時に塩素ガスやダイオキシンが発生しやすいと言った問題がある。

【0003】このため、セロファンに代わり得る材料の出現が待ち望まれていた。このような状況のもと、最近エチレンと環状オレフィンの共重合体を用いたシート、フィルム、包装材料に関する提案がなされているが、強度や耐熱性などの物性バランスの点で十分でなく、さらに物性の改良されたフィルム、シートの開発が要望されていた。

【0004】



(式 (I) 中、nは0または1であり、mは0または1以上の整数であり、qは0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに $R^a$ および $R^b$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 $R^{16} \sim R^{18}$ は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ



(式 (II) 中、pおよびqは0または1以上の整数であり、mおよびnは0、1または2であり、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアル

【発明が解決しようとする課題】本発明は、透明性、剛性、折り曲げ性、防湿性、耐薬品性、易引き裂き性、易打ち抜き開封性、ゲッドホールド性、廃棄性に優れ、強度と耐熱性の物性バランスの改良された積層体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に係る環状オレフィン系樹脂積層体は、エチレンと下記式 (I) または (II) で表される環状オレフィンとの共重合体 [I-1]、および該共重合体のグラフト変性物 [I-2] より選ばれる環状オレフィン系樹脂からなる積層体において、該環状オレフィン系樹脂層のうち少なくとも一層が軟化温度 $100^\circ\text{C}$ 以下であり、かつ少なくとも一層が軟化温度 $100^\circ\text{C}$ を超えていることを特徴とする。

【0006】

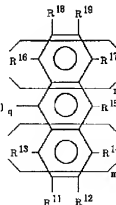
【化3】

・ ・ ・ (I)

該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また $R^{16}$ と $R^{16}$ とで、または $R^{17}$ と $R^{18}$ とでアルキリデン基を形成していてもよい。)

【0007】

【化4】



・ ・ ・ (II)

コキシ基であり、 $R^9$ および $R^{10}$ が結合している炭素原子と、 $R^{13}$ または $R^{14}$ が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また $n=m=0$ のとき、 $R^{15}$ と $R^{12}$ または

$R^{15}$ と $R^{19}$ とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)

【0008】本発明では、前記環状オレフィン系樹脂がエチレン・テトラシクロドセン共重合体またはエチレン・ノルボルネン共重合体であることが好ましい。

【0009】本発明の環状オレフィン系樹脂積層体は、ポリオレフィン層を含むものであることが好ましい。

【0010】また、本発明では、前記環状オレフィン系樹脂積層体を用いたプレススルーバックまたはプリスターバック用蓋材が提供される。

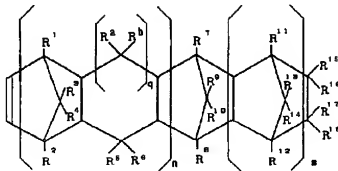
【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る積層体について具体的に説明する。本発明は、特定の環状オレフィン系樹脂を用いた積層体である。まず、環状オレフィン系樹脂について説明する。

【0012】環状オレフィン系樹脂

本発明では、環状オレフィン系樹脂として、[I-1]:エチレンと下記式(I)または(II)で表される環状オレフィンとのランダム共重合体、および[I-2]:上記[I-1]のグラフト変性物から選ばれるものが用いられる。

【0013】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂は、非品性または低結品性であり、X線回折法によって測定される結晶化度が、通常20%以下、好ましくは10%以下であることが望ましい。



・ ・ ・ (I)

上記式(I)中、nは0または1であり、mは0または1以上の整数であり、qは0または1である。なおqが1の場合には、 $R^a$ および $R^b$ は、それぞれ独立に下記の原子または炭化水素基であり、qが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。

【0018】 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに $R^a$ および $R^b$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここでハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

【0019】また、炭化水素基としては、それぞれ独立に通常炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数3~15のシクロアルキル基、芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、キシル基、オクチル基、デシル

【0014】本発明の環状オレフィン系樹脂は、135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、0.01~20dl/g好ましくは0.03~10dl/gさらに好ましくは0.05~5dl/gであることが望ましい。また、ASTM D1238に準じ260℃、荷重2.16kgで測定した溶融流れ指数(MFR)が、0.1~100g/10分、好ましくは1~80g/10分、さらに好ましくは5~50g/10分であることが望ましい。

【0015】また、本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂のサーマルメカニカルアナライザーで測定した軟化温度(TMA)は、通常230℃以下が好ましく、210℃以下がより好ましい。さらに、DSCで測定したガラス転移温度(Tg)は、好ましくは220℃以下、より好ましくは200℃以下である。

【0016】ここで本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂を形成する、式(I)または(II)で表される環状オレフィンについて説明する。

環状オレフィン

本発明で用いられる環状オレフィンは下記式(I)または(II)で表される。

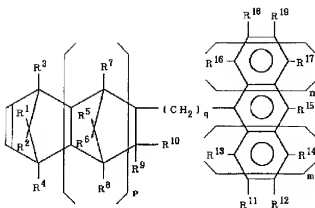
【0017】

【化5】

基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。これらの炭化水素基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。さらに上記式(I)において、 $R^{15} \sim R^{18}$ がそれぞれ結合して(互いに共同して)単環または多環を形成していてもよく、しかも、このようにして形成された単環または多環は二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環を具体的に下記に例示する。

【0020】

【化6】



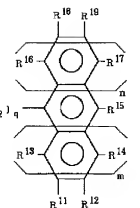
式 (II) 中、p および q は 0 または 1 以上の整数であり、m および n は 0、1 または 2 である。また  $R^1 \sim R^{16}$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。

【0021】ハロゲン原子は、上記式 (I) におけるハロゲン原子と同じ意味である。また炭化水素基としては、それぞれ独立に炭素原子数 1~20 のアルキル基、炭素原子数 1~20 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 3~15 のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基およびアラルキル基、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基およびフェニルエチル基などが挙げられる。

【0022】また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基などを挙げることができる。これらの炭化水素基およびアルコキシ基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されていてもよい。

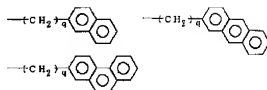
【0023】ここで、 $R^9$  および  $R^{10}$  が結合している炭素原子と、 $R^{15}$  が結合している炭素原子または  $R^{11}$  が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数 1~3 のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 $R^9$  および  $R^{15}$  で表される基が、または  $R^{10}$  および  $R^{11}$  で表される基が、互いに共同して、メチレン基 ( $-\text{CH}_2-$ )、エチレン基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) またはプロピレン基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) のうちのいずれかアルキレン基を形成している。

【0024】さらに、 $n=m=0$  のとき、 $R^{15}$  と  $R^{12}$  または  $R^{15}$  と  $R^{19}$  とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。この場合の単環または多環の芳香族環として、たとえば下記のような  $R^{15}$  と  $R^{12}$  がさらに芳香族環を形成している基が挙げられる。



【0025】 ... (11)

【化7】



ここで q は式 (II) における q と同じ意味である。

【0026】上記のような式 (I) または (II) で示される環状オレフィンを、より具体的に次に例示する。一例として、

【化8】



で示されるビスシクロ [2.2.1]-2-ヘプテン (=ノルボルネン) (上記一般式中において、1~7の数字は、炭素の位置番号を示す。) および該化合物に炭化水素基が置換した誘導体が挙げられる。

【0027】この置換炭化水素基として、5-メチル、5、6-ジメチル、1-メチル、5-エチル、5-n-ブチル、5-イソブチル、7-メチル、5-フェニル、5-メチル-5-フェニル、5-ベンジル、5-トリル、5-(エチルフェニル)、5-(イソプロピルフェニル)、5-(ピフェニル)、5-(β-ナフチル)、5-(α-ナフチル)、5-(アントラセニル)、5、6-ジフェニルを例示することができる。

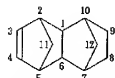
【0028】さらに他の誘導体として、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンなどのビスシクロ [2.2.1]-2-ヘプテン誘導体を例示することができる。

【0029】その他、トリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン、2-メチルトリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン、5

-メチルトリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3-デセンなどのトリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3-デセン誘導体、トリシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>] -3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>] -3-ウンデセンなどのトリシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>] -3-ウンデセン誘導体、

【0030】

【化9】



で示されるテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、およびこれに炭化水素基が置換した誘導体が挙げられる。

【0031】その炭化水素基として、8-メチル、8-エチル、8-プロピル、8-ブチル、8-イソブチル、8-ヘキシル、8-シクロヘキシル、8-ステアシル、5,10-ジメチル、2,10-ジメチル、8,9-ジメチル、8-エチル-9-メチル、11,12-ジメチル、2,7,9-トリメチル、2,7-ジメチル-9-エチル、9-イソブチル-2,7-ジメチル、9,11,12-トリメチル、9-エチル-11,12-ジメチル、9-イソブチル-11,12-ジメチル、5,8,9,10-テトラメチル、8-エチリデン、8-エチリデン-9-メチル、8-エチリデン-9-エチル、8-エチリデン-9-イソプロピル、8-エチリデン-9-ブチル、8-n-プロピリデン、8-n-プロピリデン-9-メチル、8-n-プロピリデン-9-エチル、8-n-プロピリデン-9-イソプロピル、8-n-プロピリデン-9-ブチル、8-イソプロピリデン-9-エチル、8-イソプロピリデン-9-イソプロピル、8-イソプロピリデン-9-ブチル、8-クロロ、8-ブロモ、8-フルオロ、8,9-ジクロロ、8-フェニル、8-メチル-8-フェニル、8-ベンジル、8-トリル、8-(エチルフェニル)、8-(イソプロピルフェニル)、8,9-ジフェニル、8-(ピフェニル)、8-(β-ナフチル)、8-(α-ナフチル)、8-(アントラセン)、5,6-ジフェニル等を例示することができる。

【0032】さらには、(シクロペンタジエン-アセナフテン付加物)とシクロペンタジエンとの付加物などのテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ [6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>] -4-ペンタデセンおよびその誘導体、ペンタシクロ [7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>6,13</sup>] -3-ペンタデセンおよびその誘導体、ペンタシクロ [8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>6,13</sup>] -3-ヘキサデセンおよびその誘導体、ペンタシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4-ヘキサデセンおよびその誘導体、ヘキサシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4-ヘプタデセンおよびその誘導体、ヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,14</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,16</sup>] -5-エイコセンおよびその誘導体、ヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.1<sup>7,12</sup>.1<sup>12</sup>.0<sup>2,7</sup>.

0<sup>11,16</sup>] -4-エイコセンおよびその誘導体、ヘプタシクロ [8.8.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,14</sup>.1<sup>11,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>] -5-ヘンエイコセンおよびその誘導体、オクタシクロ [8.8.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,14</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>] -5-ドコセンおよびその誘導体、ノナシクロ [10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,20</sup>.1<sup>15,18</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,21</sup>.0<sup>14,19</sup>] -5-ペンタコセンおよびその誘導体などが挙げられる。

【0033】本発明で使用するすることのできる前記式

(I) または式 (II) の具体例は、上記した通りであるが、より具体的なこれらの化合物の構造については、本願出願人の出願に係る特開平7-145213号公報明細書の段落番号【0032】～【0054】に示されており、本願発明においても、上記明細書に例示されるものを本願発明の環状オレフィンとして使用することができ。

【0034】上記のような一般式 (I) または (II) で表される環状オレフィンの製造方法としては、例えば、シクロペンタジエンと対応する構造を有するオレフィン類とのディールス・アルダー反応を挙げることが出来る。

【0035】これらの環状オレフィンは、単独であるいは2種以上組み合わせる用いることができる。本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂は、上記のような式

(I) または (II) で表される環状オレフィンをを用いて、たとえば特開昭60-168708号、同61-120816号、同61-115912号、同61-115916号、同61-271308号、同61-272216号、同62-252406号および同62-252407号などの公報において本出願人が提案した方法に従い、適宜条件を選択することにより製造することができる。

#### 【0036】[I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体

[I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンから誘導される構成単位を、通常は20～95モル%、好ましくは30～90モル%の量で、環状オレフィンから誘導される構成単位を、通常は5～80モル%、好ましくは10～70モル%の量で含有している。なおエチレンおよび環状オレフィンの組成比は、<sup>13</sup>C-NMRによって測定される。

【0037】この[I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体では、上記のようなエチレンから誘導される構成単位と環状オレフィンから誘導される構成単位とが、ランダムに配列して結合し、実質的に線状構造を有している。この共重合体が実質的に線状構造であって、実質的にゲル状態構造を有していないことは、この共重合体が有機溶媒に溶解した際に、この溶液に不溶分が含まれていないことにより確認することができる。たとえば極限粘度[η]を測定する際に、この共重合体が135℃のデカリンに完全に溶解することにより確認することができる。

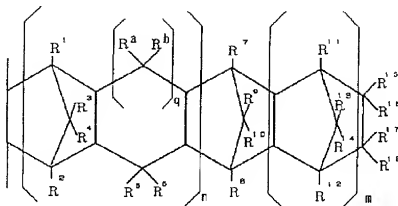
【0038】本発明で用いられる[I-1] エチレン・環

状オレフィンランダム共重合体において、上記式 (I) または (II) で表される環状オレフィンの少なくとも一単位は、下記式 (III) または (IV) で示される繰り返し

単位を構成していると考えられる。

【0039】

【化10】

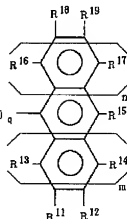
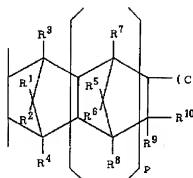


式 (III) において、n、m、q、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに  $R^9$  および  $R^{10}$  は式 (I) と同じ意味である。

【0040】

【化11】

... (III)



式 (IV) において、n、m、p、q および  $R^1 \sim R^{18}$  は式 (II) と同じ意味である。

【0041】また本発明で用いられる [I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて他の共重合可能なモノマーから誘導される構成単位を有していてもよい。このような他のモノマーとしては、上記のようなエチレンまたは環状オレフィン以外のオレフィンを挙げることででき、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素数3〜20のα-オレフィン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメ

チルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセンおよびシクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエンおよび5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類を挙げることができる。

【0042】これらの他のモノマーは、単独であるいは組み合わせて用いることができる。[I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、上記のような他のモノマーから誘導される構成単位は、通常は20モル%以下、好ましくは10モル%以下の量で含有されていてもよい。

【0043】本発明で用いられる [I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンと式 (I) または (II) で表される環状オレフィンとを用いて上記

公報に開示された製造方法により製造することができる。これらのうちでも、この共重合を炭化水素溶液中で行ない、触媒として該炭化水素溶液中に可溶性のパナジウム化合物および有機アルミニウム化合物から形成される触媒を用いて [I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体を製造することが好ましい。

【0044】また、この共重合反応では固体状IVB族メタロセン系触媒を用いることもできる。ここで固体状IVB族メタロセン系触媒とは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物と、必要により配合される有機アルミニウム化合物とからなる触媒である。ここでVI族の遷移金属としては、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、これらの遷移金属は少なくとも1個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有している。ここで、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子の例としてはアルキル基が置換しているもよいシクロペンタジエニル基またはインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フロオレンス基を挙げることができる。これらの基は、アルキレン基など他の基を介して結合していてもよい。また、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子以外の配位子の例としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

【0045】また、有機アルミニウムオキシ化合物および有機アルミニウム化合物は、通常オレフィン系樹脂の製造に使用されるものを用いることができる。このような固体状IVB族メタロセン系触媒については、例えば特開昭61-221206号、同64-106号および特開平2-173112号公報等に記載されているものを使用し得る。

【0046】[I-2] グラフト変性物  
環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、上記の [I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体のグラフト変性物である。

【0047】ここで用いられる変性剤としては、通常不飽和カルボン酸類が用いられ、具体的には、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、エンドシスーピシク [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸 (ナジック酸<sup>TM</sup>) などの不飽和カルボン酸、さらにこれら不飽和カルボン酸の誘導体たとえば不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸ハライド、不飽和カルボン酸アミド、不飽和カルボン酸イミド、不飽和カルボン酸のエステル化合物などが例示される。

【0048】不飽和カルボン酸の誘導体としては、より具体的に、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、塩化マレニル、マレイミド、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどが挙げられる。これらのなかでは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸および $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸無水物たとえばマレイン酸、ナジック酸およびこれら酸の無水物が好ましく用い

られる。これらの変性剤は、2種以上組合わせて用いることもできる。

【0049】このような環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、所望の変性率になるように環状オレフィン系樹脂に変性剤を配合してグラフト重合させ製造することもできるし、予め高変性率の変性物を調製し、次いでこの変性物と未変性の環状オレフィン系樹脂とを所望の変性率になるように混合することにより製造することもできる。

【0050】環状オレフィン系樹脂と変性剤から環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物を得るには、従来公知のポリマーの変性方法を広く適用することができる。たとえば熔融状態にある環状オレフィン系樹脂に変性剤を添加してグラフト重合 (反応) させる方法、あるいは環状オレフィン系樹脂と溶媒の溶液に変性剤を添加してグラフト反応させる方法などによりグラフト変性物を得ることができる。

【0051】このようなグラフト反応は、通常60～350℃の温度で行われる。またグラフト反応は、有機過酸化物およびアゾ化合物などのラジカル開始剤の共存下に行うことができる。

【0052】本発明では、環状オレフィン系樹脂として、上記のような [I-1]、[I-2] のいずれかを単独で用いることも出来るし、両方を組み合わせて用いることも出来る。これらのうち、エチレン・環状オレフィンランダム共重合体 [I-1] が好ましく、さらには、エチレン・テトラシクロペンタジエニルランダム共重合体またはエチレン・ノルボルネンランダム共重合体が好ましく用いられる。

【0053】本発明においては、この環状オレフィン系樹脂に、さらに、他の樹脂を配合してなる樹脂組成物を用いることもできる。ここで環状オレフィン系樹脂に配合できる重合体 (樹脂成分) の樹形を示す。

【0054】添加し得る他の樹脂成分

(1) 1個または2個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体。

具体的には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1およびポリスチレンなどのポリオレフィンが挙げられる。なおこれらのポリオレフィンは架橋構造を有していてもよい。

【0055】(2) ハロゲン含有ビニル重合体。

具体的にはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリブッテン、ポリクロロブレン、塩素化ゴムなどが挙げられる。

【0056】(3)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸とその誘導体から誘導された重合体。

具体的にはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、または前記の重合体を構成するモノマーとの共重合体、たとえばア



クリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。

【0057】(4)不飽和アルコールおよびアミンまたはそのアシル誘導体またはアセタールから誘導される重合体。

具体的にはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリスルホン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン、または前記重合体を構成するモノマーとの共重合体、たとえばエチレン、酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

【0058】(5)エポキシドから誘導される重合体。

具体的にはポリエチレンオキシドまたはビスグリシジルエーテルから誘導された重合体などが挙げられる。

【0059】(6)ポリアセタール。

具体的にはポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、モノマーとしてエチレンオキシドを含むようなポリオキシメチレンなどが挙げられる。

【0060】(7)ポリフェニレンオキシド。

(8)ポリカーボネート。

(9)ポリスルフォン。

(10)ポリウレタンおよび尿素樹脂。

【0061】(11)ジアミンおよびジカルボン酸および/またはアミノカルボン酸または相応するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド。

具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12などが挙げられる。

【0062】(12)ジカルボン酸およびジアルコールおよび/またはオキシカルボン酸または相応するラクトンから誘導されたポリエステル。

具体的にはポリエチレンテフタレート、ポリブチレンテフタレート、ポリ1,4-メチサロール・シクロヘキサントテフタレートなどが挙げられる。

【0063】(13)アルデヒドとフェノール、尿素またはメラミンから誘導された架橋構造を有した重合体。

具体的には、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。

【0064】(14)アルキッド樹脂。

具体的にはグリセリン・フタル酸樹脂などが挙げられる。

(15)

(15)飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとのコポリエステルから誘導され、架橋剤としてビニル化合物を使用して得られる不飽和ポリエステル樹脂ならびにハロゲン含有改質樹脂。

【0065】(16)天然重合体。

具体的にはセルロース、ゴム、蛋白質、あるいはそれらの誘導体たとえば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、セルロースエーテルなどが挙げられる。

【0066】(17)軟質重合体。

(17)軟質重合体。

【0066】本発明に係る環状オレフィン系樹脂積層体においては、このような重合体のうちでも、(i)1個または2個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体(具体的にはポリオレフィン)、あるいは(17)軟質重合体が好ましい。軟質重合体の中では、次に説明するα-オレフィン系共重合体(ii)が好適に用いられる。以下、本発明で好ましく使用される軟質重合体について説明する。

【0067】〔環状オレフィン成分を含む軟質重合体

(i)〕環状オレフィン成分を含む軟質重合体は、エチレン成分と、前記環状オレフィン系樹脂を調製する際に使用したものと同種の環状オレフィン(式(I)あるいは式(II)で表わされる)成分とを共重合させることにより得られる共重合体である。この軟質重合体(i)には、環状オレフィン成分およびエチレン成分を必須成分とする他に、α-オレフィン成分を本発明の目的を損なわない範囲で使用する事ができる。

【0068】ここで用いられるα-オレフィンとしては、たとえば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの中では、炭素原子数3~20のα-オレフィンが好ましい。また、ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状オレフィン、環状ジエンも好ましい。

【0069】環状オレフィン成分を含む軟質重合体

(i)においては、エチレン成分は40~98モル%、好ましくは50~90モル%の範囲で用いられる。またα-オレフィン成分は2~50モル%の範囲で用いられ、環状オレフィン成分は2~20モル%、好ましくは2~15モル%の範囲で用いられる。

【0070】軟質重合体(i)は、前記環状オレフィン系樹脂と相連して、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が0℃以下、好ましくは-10℃以下であり、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が、通常は0.01~1.0dl/g、好ましくは0.8~7.0dl/gである。軟質重合体(i)のX線回折法により測定した結晶化度は、通常は0~10%、好ましくは0~7%、特に好ましくは0~5%の範囲のものである。

【0071】軟質重合体(i)の製造は、特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252406号公報などで本出願人が提案した方法に従い適宜に条件を選択した方法で行うことができる。

【0072】〔α-オレフィン系共重合体(ii)〕軟質重合体として用いられるα-オレフィン系共重合体(ii)

i) は、少なくとも2種の $\alpha$ -オレフィンからなり、非晶性ないし低結晶性の共重合体である。具体的な例としては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体およびプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体がある。

【0073】エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を構成する $\alpha$ -オレフィンには、通常炭素数3~20のものが用いられ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよび1-デセンなど、あるいはこれらの混合物が挙げられる。この内、特に炭素数3~10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体のモル比（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に40/60~95/5である。また、上記モル比は $\alpha$ -オレフィンがプロピレンである場合には40/60~90/10であることが好ましく、 $\alpha$ -オレフィンが炭素数4以上である場合には50/50~95/5であることが好ましい。

【0074】プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を構成する $\alpha$ -オレフィンとしては、通常炭素数4~20のものが用いられ、具体的には、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよび1-デセンなど、あるいはこれらの混合物が挙げられる。このうち、特に炭素数4~10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。上記のようなプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体においては、プロピレンと $\alpha$ -オレフィンとのモル比（プロピレン/ $\alpha$ -オレフィン）は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に50/50~95/5である。

【0075】[ $\alpha$ -オレフィン・ジエン系共重合体 (ii i)] 軟質重合体として使用される $\alpha$ -オレフィン・ジエン系共重合体 (iii) としては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ジエン共重合体ゴム、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン・ジエン共重合体ゴムがある。これらの共重合体ゴムを構成する $\alpha$ -オレフィンには、通常、炭素数3~20（プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の場合は4~20）の $\alpha$ -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンあるいはこれらの混合物などが挙げられる。これらの中では、炭素原子数3~10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。

【0076】また、これらの共重合体ゴムを構成するジエン成分は、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエンおよび7-メチル-1,6-オクタジエンのような鎖状非共役ジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネンおよび6-クロロメチル-5-イソプロピリデン-2-ノルボルネンのような環状非共役ジエン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボル

ネンおよび2-プロピリデン-2,2-ノルボルナジエンなどが挙げられる。上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ジエン系共重合体ゴムでは、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとのモル比（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても相違するが、一般には40/60~90/10である。

【0077】また、これら共重合体ゴム中におけるジエン成分から誘導される繰り返し単位の含有量は、通常は1~20モル%、好ましくは2~15モル%である。

【0078】[芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体 (iv)] 軟質重合体として使用される芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体は、芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系のランダム共重合体、ブロック共重合体またはこれらの水素化物である。具体的にはスチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体ゴム、水素添加スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、水素添加スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンランダム共重合体ゴム、あるいはこれらのゴムにスチレン、アクリル酸メチル等をグラフト重合したゴムなどが用いられる。これらの共重合体ゴムにおいては、水素添加した共重合体ゴムとは、上記の共重合体ゴム中に残存する二重結合の一部または全部を水素化した共重合体ゴムである。

【0079】[イソブレンまたはイソプレン・共役ジエンからなる軟質重合体または共重合体 (v)] 軟質重合体として使用されるイソブレン系軟質重合体または共重合体 (v) は、具体的には、ポリイソブレンゴム、ポリイソブレン・ポリブタジエンゴム、ポリブタジエン・イソブレン・イソブレン共重合体ゴムなどである。

【0080】なお、上記軟質重合体(ii)~(v)の共重合体の特性は、環状オレフィン成分を含む軟質重合体(i)の特性とほぼ同様であり、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[ $\eta$ ]が、通常は0.01~1.0dl/g、好ましくは0.08~7dl/gの範囲であり、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が通常は0℃以下、好ましくは-10℃以下、特に好ましくは-20℃以下である。また、X線回折法により測定した結晶化度は、通常は、0~10%、好ましくは0~7%、特に好ましくは0~5%の範囲内にある。

【0081】[その他の添加物] 本発明に係る包装材料は、上記環状オレフィン系樹脂(A)および、必要により添加しうる上述の他の樹脂成分からなっているが、これらの成分に加えて、発明の目的を損なわない範囲で、従来公知の耐熱安定性、耐候安定性、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどが配合されていてもよい。

【0082】たとえば、任意成分として配合される安定剤としては、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸リキルエステル、2,2'-オキサジリドビス〔エチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸〕などのフェノールカルシウム系酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、1,2-ヒドロキステアリン酸などの脂肪酸金属塩、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレートなどの多価アルコール脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらは単独で配合してもよいが、組み合わせで配合してもよい。たとえばテトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸〕とステアリン酸亜鉛とグリセリンモノステアレートとの組み合わせなどを例示できる。これらの安定剤は、1種または2種以上組み合わせ用いることができる。

【0083】また、有機充填剤および無機充填剤としては、シリカ、ケイ素土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石パルン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などを挙げることができる。

【0084】本発明で使用される環状オレフィン系樹脂と他の樹脂成分との混合方法としては、それぞれ公知の方法が適用できる。たとえば各成分を同時に混合する方法などである。

#### 【0085】環状オレフィン系樹脂積層体

上記のようにして調製された環状オレフィン系樹脂（あるいは該樹脂を含有する樹脂組成物）は、Tダイ法、インフレーション法、プレス成形法、一軸延伸または二軸延伸法など、それぞれ公知の方法を利用してシート状またはフィルム状に成形・積層することにより、本発明の積層体を得ることができる。そして、積層体の厚さは、その積層体の用途にあわせて適宜設定する。

【0086】本発明に係る積層体は、少なくともその1つの層を形成する環状オレフィン系樹脂の軟化温度が100℃以下、好ましくは90℃以下であり、少なくともその1つの別の層を形成する環状オレフィン系樹脂の軟化温度が、100℃を超える温度、好ましくは110℃以上である。このような環状オレフィン系樹脂の軟化

温度を指標として積層した積層体は、強度と耐熱性のバランスに優れる。

【0087】本発明に係る積層体は、上記の環状オレフィン系樹脂以外の他の樹脂を積層してもよい。このような環状オレフィン系樹脂以外の樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリメチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1などのポリオレフィンが、ヒートシール性、衛生性などの観点から好ましく用いられる。

【0088】また、積層できる他の樹脂としては、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体などの $\alpha$ -オレフィン同士の共重合体、異なる複数の $\alpha$ -オレフィンとエチレンノルボルネン、ジシクロペンタジエンの様な非共役ジエンとの共重合体、ポリアミド、ポリエステル、エチレンとビニルアルコールとの共重合体、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体（EVA）、エチレンとエチルアクリレートまたはメチルアクリレートなどのアクリル酸エステルとの共重合体、エチレンとアクリル酸（およびアクリル酸エステル）共重合体のアルカリ金属、アルカリ土類金属または亜鉛との塩、ポリ塩化ビニリデン（PVDc）、セロファンなども好適に用いられる。また、紙、アルミ箔を層の構成成分として用いることも可能である。

【0089】環状オレフィン系樹脂（あるいは該樹脂を含有する樹脂組成物）を含む積層体は、従来より公知の方法を適宜利用することにより製造することができ、例えば、上記環状オレフィン系樹脂と、上述したような他の樹脂とを溶融状態でシート状に共押出しする方法、シートまたはフィルム状の成形体表面に溶融した樹脂を押し出して成形する方法、公知の接着剤で張り合わせる方法、あるいはこれらの複数のシートまたはフィルム状の成形体を加熱加圧することにより張り合わせる方法などにより得られる。

【0090】上記の様な方法で製造された単層または多層シートまたはフィルムには、遮光性、防湿性、ガスバリア性などを高める目的で、アルミニウムや酸化珪素などを蒸着等の方法で薄膜コーティングすることも出来る。また、接着性や印刷性を向上させるためコロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、電線処理などを施すことも可能である。さらに、必要によりポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体等の樹脂コーティングを行うことも出来る。

【0091】このようにして得られた本発明に係る積層体は、透明性、剛性、折り曲げ性、防湿性、耐薬品性、易引き裂き性、易打ち抜き開封性、デッドホール特性、廃棄性に優れ、強度と耐熱性のバランスが改良されている。そして、このような本発明の積層体は、易打ち抜き性、易引き裂き性などの開封性、デッドホール特性、防湿性、剛性、透明性が優れているのでガムの包装、茶の

包装、インスタントラーメンの袋などの食品包装、SP包装などの薬品包装などに用いることができる。

【0092】また、本発明のシート状またはフィルム状の成形体が一軸または二軸延伸されている場合、シュリンクフィルムとして使用することも可能であり、電池の包装、スポーツ用品、文具などのシュリンクラベル、キャップシールなどに用いることができる。

【0093】さらに、本発明に関わる成形体をプリスターパックまたはプレススルーパック用蓋材として用いた場合、防湿性が優れているため内容物の保護性が高く、人の手で容易に突き破ることができるので内容物の取り出しが容易になる。また、使用后、焼却廃棄してもダイオキシン、塩化水素等の有害ガスを発生せず、炉を傷めず、残灰もほとんど残らないため、環境に対する影響も少ない。

【0094】

【発明の効果】本発明に係る環状オレフィン系樹脂積層体は、易打ち抜き性、易引き裂き性などの開封性、防湿性、剛性、透明性に優れ、耐熱性、強度のバランスに優れる。この特性により、食品、薬品、器具などの包装に有用であり、特に、内容物の保護性、開封取り出し性に優れたプリスターパックまたはプレススルーパック用蓋材として好適に用いることが出来る。また、廃棄時の環境に対する影響が少ない。

【0095】

【実施例】以下に実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0096】本発明における各種物性の測定方法および評価方法を次に示す。

- (1) 溶融流れ指数(MFR)：ASTM D1238に準じ所定の260℃、荷重2.16kgで測定した。
- (2) 軟化温度(TMA)：デュボン社製Thermal Mechanica

1 Analyzerを用いて、厚さ1mmのシートの熱変形挙動により測定した。シート上に石英製針を乗せ、荷重49gをかけ、5℃/分の速度で昇温し、針が0.635mm浸入した温度を軟化温度(TMA)とした。

(3) フィルムインパクト：フィルムインパクト用成形品より100×100mmの試験片を切り取り、東洋精機製フィルムインパクトデスターを用いて測定した。

(衝撃頭：直径1インチ)

(4) 引き裂き性：両手の親指と人差し指でフィルムをつかんで引き裂き、以下の基準にもとずいて評点をつけた。評点の数字が大きくなるほど、引き裂き性は劣る。

- 1…両手指の間隔を離れた状態で軽く裂ける。
- 2…両手指の間隔を離れた状態で抵抗はあるが裂ける。
- 3…両手指をつけた状態(間隔を開けず)で軽く裂ける。
- 4…両手指をつけた状態(間隔を開けず)で抵抗はあるが裂ける。
- 5…どの様に裂こうとしても裂けない。

(5) 引張り試験：ASTM D638の方法で測定した。射出成形にてASTM TYPEIVダベル型試験片を作成し、試験温度23℃、クロスヘッドスピード5mm/分の条件で測定した。

(6) ノッチ無しIZ衝撃強度：63.5×12.7×3.2mmの射出成形試験片を用いて23℃でASTM D256により測定した。

【0097】(参考例1～3)表1に実施例及び比較例に使用したエチレンとテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセンのランダム共重合体(以下ETCDと称す)の物性を示す。

【0098】

【表1】

項 目	参考例1	参考例2	参考例3
MFR(g/10min)	30	27	15
TMA(°C)	90	115	135
ノッチ無しIZ衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	22	15	15
引張破断伸び(%)	50	3	3
引張強度(MPa)	45	65	65

【0099】(実施例1)参考例1の重合体を中間層とし、この層の上下に参考例2の重合体が接するよう2種3層をTダイ成形機で共押出を行い、環状オレフィン系樹脂の多層シートを得た。このシートの層厚みは、外層／中間層／外層＝5/30/5μmであった。このシートの物性評価結果を表2に示す。

【0100】(実施例2)参考例1の重合体を中間層と

し、この層の上下に参考例2の重合体が接するよう2種3層をTダイ成形機で共押出を行い、環状オレフィン系樹脂の多層シートを得た。このシートの層厚みは、外層／中間層／外層＝30/190/30μmであった。このシートを、パッチ式2軸延伸装置を用いて雰囲気温度115℃、予熱5分間の条件で加熱後、引張速度1m/分で縦2.5倍、横2.5倍に同時二軸延伸を行った。

延伸後のシートの厚みは40  $\mu\text{m}$ であった。このシートの物性評価結果を表2に示す。

【0101】（比較例1）参考例1の重合体だけを用い厚さ40  $\mu\text{m}$ の単層シートをTダイ成形機で作成した。このシートの物性評価結果を表2に示す。

【0102】（比較例2）参考例2の重合体だけを用い厚さ40  $\mu\text{m}$ の単層シートをTダイ成形機で作成した。このシートの物性評価結果を表2に示す。

【0103】（比較例3）参考例1の重合体だけを用い厚さ250  $\mu\text{m}$ のシートをTダイ成形機で作成した。このシートを、パッチ式2軸延伸装置を用いて雰囲気温度80℃、予熱5分間の条件で加熱後、引張速度1m/分

で縦2.5倍、横2.5倍に同時二軸延伸を行った。延伸後のシートの厚みは40  $\mu\text{m}$ であった。このシートの物性評価結果を表3に示す。

【0104】（比較例4）参考例2の重合体を用い厚さ250  $\mu\text{m}$ のシートをTダイ成形機で作成した。このシートを、パッチ式2軸延伸装置を用いて雰囲気温度135℃、予熱5分間の条件で加熱後、引張速度1m/分で縦2.5倍、横2.5倍に同時二軸延伸を行った。延伸後のシートの厚みは40  $\mu\text{m}$ であった。このシートの物性評価結果を表3に示す。

【0105】

【表2】

項 目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
フィルム外 (kJ/m)	6	20	8	0.8
熱収縮率(9/30,%)				
80℃,5分	0.1/0.1	0.2/0.1	7/8	0.1/0.1
100℃,5分	0.2/0.1	0.3/0.2	-	0.2/0.1
120℃,5分	0.8/0.7	0.7/0.6	-	0.8/0.7
引き裂き性	2	1	4	1

【0106】

【表3】

項 目	比較例3	比較例4
フィルム外 (kJ/m)	35	4
熱収縮率(9/30,%)		
80℃,5分	48/42	0.1/0.1
100℃,5分	-	0.2/0.1
120℃,5分	-	0.7/0.7
引き裂き性	3	1

フロントページの続き

- (72)発明者 山本 陽造  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井化学株式会社内
- (72)発明者 内藤 勲  
京都府京都市西京区大原野西竹の里町一丁目8-10
- (72)発明者 那賀 聡  
京都府京都市右京区山ノ内荒木町15
- (72)発明者 岡地 松男  
京都府京都市西京区松尾木ノ曽町56

F ターム(参考) 3E086 AA23 AD01 AD16 BA02 BA04  
 BA15 BB02 BB22 BB67 BB87  
 BB90 CA01 CA07 CA28  
 4F100 AK02A AK02B AK02J AK03A  
 AK03B AK03C AK03J AK04A  
 AK04B AK04J AL01A AL01B  
 AL06B BA02 BA03 BA07  
 BA10A BA10B BA10C BA16  
 GB15 JA04A JA04B JB01  
 JD04 JK01 JK03 JL14 JN01  
 YY00A YY00B  
 4J002 BB101 BK001 BN051 GF00  
 GG02